

conv. US 4,219,636

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 69/26

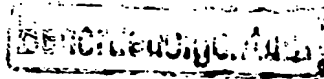
⑥

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 27 43 515 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 27 43 515

⑫

Aktenzeichen:

P 27 43 515.0

⑬

Anmeldetag:

28. 9. 77

⑭

Offenlegungstag:

5. 4. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑳

Bezeichnung:

Polyamide aus Isophthalsäure und Hexamethylendiamin

㉑

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉒

Erfinder:

Nielinger, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Neuray, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.;  
Brassat, Bert, Dipl.-Chem. Dr.; 4150 Krefeld

DE 27 43 515 A 1

Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von transparenten Polyamiden durch Polykondensation der Salze aus Isophthalsäure und gegebenenfalls 0 - 30 Mol-% Terephthalsäure und Hexamethyldiamin und gegebenenfalls 0 - 30 Mol % Bis-(4-aminocyclohexyl)-alkan oder Isophorondiamin oder einer Aminocarbonsäure bzw. eines Lactams, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation in Gegenwart von 0,01 - 5 Mol-% Ameisensäure, bezogen auf die Salze, durchgeführt wird.

## Polyamide aus Isophthalsäure und Hexamethylendiamin

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyamide aus Isophthalsäure und Hexamethylendiamin, die unter Zusatz von Ameisensäure hergestellt wurden.

Polyamide aus Isophthalsäure und Hexamethylendiamin sind aus den US-Patentschriften 2 715 620 und 2 742 496 bekannt. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Polykondensation von Hexamethylendiamin und Isophthalsäuredihalogenid bei tiefen Temperaturen in Lösung bzw. in der Phasengrenzfläche oder durch Polykondensation von Isophthalsäure und Hexamethylendiamin in der Schmelze.

Die Polykondensation der Monomeren in der Schmelze erfolgt analog dem Herstellungsverfahren von 6,6-Polyamid. Dabei können die handelsüblichen Monomeren entweder direkt oder als Salz, das in einem gesonderten Arbeitsgang hergestellt wird, eingesetzt werden.

Gemäß einer vorgängigen, nicht vorveröffentlichten Anmeldung kann die Polykondensation des Salzes vorteil-

Le A 18 397

909814/0309

hafterweise auch ohne gesonderte Reinigung des Salzes, vorgenommen werden.

Wie allgemein bekannt, ist es für zahlreiche Einsatzgebiete der Polyamide erforderlich, die Viskosität der Polyamide zu regeln und so Produkte mit einer brauchbaren Schmelzviskosität und günstigen, reproduzierbaren Verarbeitungseigenschaften zu erhalten. Üblicherweise geschieht dies durch Zugabe von Monocarbonsäuren während der Polykondensation der Monomeren. Gemäß der Lehre der US-PS 2 174 527 kann eine Vielzahl von den verschiedensten Monocarbonsäuren zur Regelung verwendet werden. Ameisensäure wird nicht erwähnt. Untersuchungen mit Ameisensäure bei der Polykondensation von Caprolactam ergaben andererseits, daß diese Säure als eine Art Polykondensationsbeschleuniger wirkt und weit schneller zu hochmolekularen Produkten führt, als wenn die Polykondensation ohne Zugabe von Ameisensäure durchgeführt wird (vgl. USP 2 562 797). Daher konnte man nicht erwarten, daß sich die Ameisensäure zur Regelung bzw. Stabilisierung der Viskosität von Polyamiden eignet, zumal sie sich auch nach den Angaben der genannten Patentschrift unter den Polykondensationsbedingungen zersetzt.

Es war daher überraschend, daß sich die Ameisensäure bei der Kondensation von Isophthalsäure und Hexamethyldiamin und gegebenenfalls weiteren Monomeren hervorragend zur Regelung eignet.

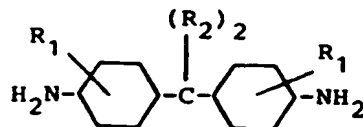
Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Polyamiden durch Polykondensation der Salze aus Isophthalsäure und Hexamethyldiamin

.4.

und gegebenenfalls 0-30 Mol % eines Salzes aus Isophthalsäure und einem Bis-(4-aminocyclohexyl)-alkan oder aus Isophthalsäure und Isophorondiamin oder einer Aminocarbonsäure bzw. eines Lactams, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polykondensation in Gegenwart von 0,01-5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol %, Ameisensäure, bezogen auf die Salze, durchgeführt wird.

Anstelle der Ameisensäure können auch Ameisensäure bildende Verbindungen wie Natriumformiat, Formamid oder Dimethylformamid und Ester der Ameisensäure verwendet werden.

Die Isophthalsäure kann bis zu 30 Mol % durch Terephthalsäure ersetzt werden. Als Bis-(4-aminohexyl)-alkane eignen sich vorzugsweise solche der allgemeinen Formel



mit  $R_1$  und  $R_2$ , gleich oder verschieden, Wasserstoff oder ein Alkylrest mit  $C_1-C_3$ , vorzugsweise Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan oder Aminocarbonsäuren oder Lactame mit  $C_5-C_{12}$  wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam, Laurinlactam und 11-Aminoundecansäure.

Die Herstellung des Polyamids erfolgt, indem man zunächst die Diaminkomponente und Isophthalsäure in Wasser zu einer 50- bis 85 %igen Salzlösung umsetzt und diese Lösung - also vorzugsweise ohne Isolierung des Salzes - nach den bekannten

## .5.

Verfahren polykondensiert. Die Ameisensäure kann vor der Polykondensation zur Salzlösung gegeben werden, vorzugsweise wird sie jedoch dem Wasser vor der Salzherstellung zugesetzt. Die Salzherstellung kann aber auch in anderen Lösungs- oder Suspensionsmitteln wie Alkoholen, Alkohol-Wasser-Gemischen erfolgen. Als Alkohole dienen beispielsweise Methanol oder Äthanol. Die Salze, die vorzugsweise nach ihrer Herstellung isoliert werden, werden nach Zusatz der Ameisensäure in bekannter Weise polykondensiert.

Die Salzlösung wird vorzugsweise zunächst bei ca.  $210^{\circ}\text{C}$  im verschlossenen Autoklaven unter dem sich einstellenden Druck vorkondensiert, die weitere Polykondensation wird nach Entspannen auf Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen  $260$  und  $300^{\circ}\text{C}$  bis zum Erreichen des Gleichgewichts durchgeführt.

Um Produkte mit technisch brauchbaren Eigenschaften zu erhalten, sollte ein Molekulargewicht entsprechend einer relativen Viskosität von mindestens  $\eta_{\text{rel}} = 2,2$  (gemessen als 1 %ige Lösung in m-Kresol bei  $25^{\circ}\text{C}$ ) erreicht werden.

Ausgezeichnete Eigenschaften werden erhalten, wenn die relative Viskosität auf Werte zwischen 2,2 und 3,5, vorzugsweise 2,5 und 3,0, eingestellt wird.

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind nicht kristallin, völlig transparent und farblos. Sie zeichnen sich durch hohe Zähigkeit und gutes Verarbeitungsverhalten aus.

Die Polyamide können auf handelsüblichen Maschinen durch Spritzguß oder Extrusion zu Formkörpern, Folien, Platten, Fasern, Borsten oder Hohlkörpern verarbeitet werden. Aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften können sie als Elektroisolierstoff eingesetzt werden.

2743515

.6.

Sie können außerdem Füllstoffe, insbesondere Glasfasern, Entformungsmittel, Schmiermittel, Brandschutzmittel, Stabilisatoren, Pigmente oder andere Farbstoffe enthalten.

Le A 18 397

- 5 -

909814/0309

---

. 7 .

Beispiel 1

- a) Herstellung eines Salzes aus Isophthalsäure und Hexamethyldiamin.

Man suspendiert 830,6 g (5 Mol) Isophthalsäure (IPA 99 der Amoco) in 6,25 l Äthanol und gibt dazu unter Rühren und unter Stickstoff bei Rückflußtemperatur im Verlaufe einer Stunde eine Lösung von 586,8 g (5 Mol mit 1 Gew.-% Überschuß) Hexamethyldiamin in 805 ml Äthanol. Nach Zugabe des Hexamethyldiamins erhitzt man die Suspension des gebildeten Salzes eine weitere Stunde und saugt nach dem Abkühlen ab. Das Salz wird einmal mit Äthanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Es wird ohne weitere Reinigung zur Herstellung des Polyamids eingesetzt.

- b) Polykondensation des Salzes.

112,9 g des Salzes aus Isophthalsäure und Hexamethyldiamin sowie 0,93 g Hexamethyldiamin (2 Gew.-%, bezogen auf den Diaminanteil im Salz zur Kompensation der bei der Polykondensation auftretenden Verluste) werden unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden bei 220°C und danach 3 Stunden bei 270°C polykondensiert. Man erhält ein transparentes Polyamid, das in m-Kresol stark quillt und sich nicht mehr löst.

Wird die Polykondensation unter Zusatz von 0,18 g (1 Mol %) Ameisensäure durchgeführt, dann erhält man ein Polyamid, das in m-Kresol glatt löslich ist und keine



8.

Quellkörper bildet. Die relative Viskosität dieses Polyamids, gemessen an einer 1 %igen Lösung in m-Kresol bei 25°C in einem Ubbelohde-Viskosimeter, beträgt 2,71.

### Beispiel 2

Man stellt unter Ausschluß von Luftsaurestoff eine Lösung aus 3,835 kg (33 Mol) Hexamethyldiamin und 15,19 g (1 Mol %, bezogen auf das Hexamethyldiamin) Ameisensäure in 3,1 kg Wasser her und gibt dazu im Verlaufe von etwa 40 Minuten bei ca. 85°C 5,482 kg Isophthalsäure. Der pH-Wert einer auf 5 Gew.-% Feststoff verdünnten Probe beträgt 6,2.

Die noch heiße, klare Lösung gibt man in einen mit Stickstoff gefüllten Autoklaven. Man verschließt den Autoklaven und kondensiert unter Rühren zunächst eine Stunde bei 210°C. Dabei stellt sich ein Druck von ca. 19 bar ein. Danach wird vorsichtig unter gleichzeitigem Aufheizen entspannt, wobei das Wasser abdestilliert. Die weitere Polykondensation wird drei Stunden bei 270°C unter Stickstoff durchgeführt.

Das Polyamid wird dann als Borste durch ein Wasserbad abgezogen, granuliert und getrocknet. Man erhält ein transparentes, farbloses Material mit einer relativen Lösungsviskosität von 2,6, gemessen an einer 1 %igen Lösung in m-Kresol bei 25°C in einem Ubbelohde-Viskosimeter.

## - 9 -

Das Polyamid wird auf einer handelsüblichen Spritzgußmaschine zu transparenten Formkörpern verarbeitet, an denen die folgenden Eigenschaften gemessen werden:

Schlagzähigkeit	(DIN 53 453)	nicht gebrochen
Kerbschlagzähigkeit	(DIN 53 453)	2,9 kJ/m <sup>2</sup>
Reißdehnung	(DIN 53 455)	41 %

Ein auf analoge Weise, jedoch ohne Zusatz von Ameisensäure hergestelltes Produkt mit einer relativen Viskosität von 2,8 hatte folgende Werte:

Schlagzähigkeit	(DIN 53 453)	nicht gebrochen
Kerbschlagzähigkeit	(DIN 53 453)	1,9 kJ/m <sup>2</sup>
Reißdehnung	(DIN 53 455)	25 %.